Über

eine Synthese von 4-Anisylcinnolin und dessen Abbau zum Pyridazin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

OTTO GAUS

aus **Bodenstein.**

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.

1911.

Referent: Herr Professor Dr. R. Stoermer.

Meinen Eltern

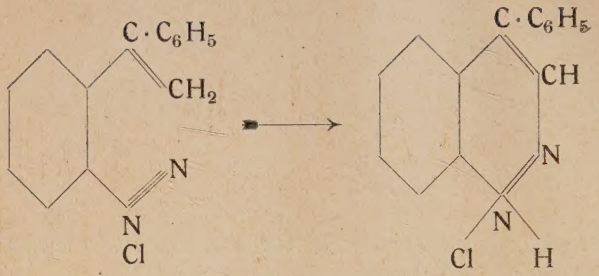
in Dankbarkeit gewidmet.

In einer früheren Arbeit wurde von R. Stoermer und H. Fincke[1]) ein normwidriges Verhalten einer orthoständigen Aminogruppe beim Diazotieren beobachtet. Es wurde versucht, o-Aminodiphenylaethylen durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung in das o-Oxydiphenylaethylen überzuführen. In der diazotierten Flüssigkeit war nun weder ein Phenol, noch eine Diazoverbindung vorhanden, vielmehr hatte sich das salzsaure Salz einer Base von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2$ abgeschieden. Die Beständigkeit der neuen Base gegen Oxydationsmittel, wie Chromsäure und Kaliumpermanganat, sprach gegen die Annahme einer aliphatischen Doppelbindung. Besonders auf Grund der aus der Base erhaltenen stickstoffhaltigen Abbauprodukte, der Pyridazinderivate, konnte geschlossen werden, daß aus dem Diazoniumchlorid des o-Aminodiphenylaethylens ein neuer stickstoffhaltiger Ring entstanden war und daß man Phenylcinnolin erhalten hatte.

Es hatte sich demnach die Diazogruppe mit der Aethylengruppe verkettet, welch letztere dann ihr zweites Wasserstoffatom zum fünfwertigen Stickstoff wandern ließ.

---

[1]) Ber. 42, 3115: Eine neue Synthese von Cinnolinderivaten.



Diazoniumchlorid des o-Aminodiphenylaethylens.

Salzsaures 4-Phenylcinnolin.

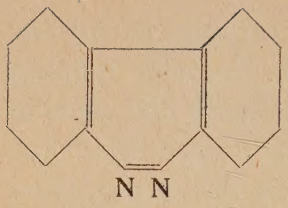
Nach Veröffentlichung dieser neuen Cinnolinsynthese wurde von O. Widmann[1]) die Bemerkung gemacht, schon 1884 eine analoge Synthese ausgeführt und beschrieben zu haben. Widmann hat jedoch die Allgemeingültigkeit der Reaktion nicht erkannt und deren Richtigkeit nicht bewiesen. Die Behandlung des Phenylcinnolins mit Kaliumpermanganat in der Siedehitze führte zu einer Dicarbonsäure, es wurde der dem Cinnolinring angehörende Benzolring gesprengt und die mit dem stickstoffhaltigen Ringe verknüpften beiden Kohlenstoffatome zu zwei Carboxylgruppen verbrannt. Die erhaltene Säure wurde wegen ihrer Darstellung aus 4-Phenylcinnolin als 4-Phenylcinnolinsäure und wegen der in ihrem Ringe enthaltenen beiden orthoständigen Stickstoffatome als 4-Phenylpyridazin-5-6-dicarbonsäure bezeichnet. Aus dieser Säure wurde auch die zugehörige Base, das 4-Phenylpyridazin, durch schrittweises Abspalten von CO_2 erhalten.

Zur Vervollständigung und Bestätigung der Er-

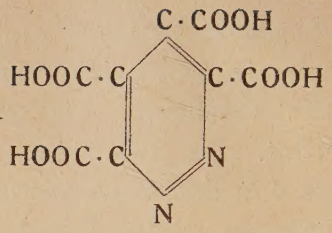
[1]) Ber. 17, 722 (1884).

gebnisse der genannten Arbeit war es nun von Wichtigkeit, ein substituiertes Cinnolin bis zum Pyridazin selbst abzubauen. Dies war der Zweck der folgenden Arbeit. Das Ziel schien erreichbar unter Anwendung von 4-Anisylcinnolin, welches nach der neuen Synthese gewonnen werden konnte. Dieser Weg wurde auch mit Erfolg eingeschlagen. Ausgehend von 2-Amino-4′-methoxybenzophenon gelangte ich über das entsprechende Methyl-Carbinol und das Aethylen zum 4-Anisylcinnolin und bestätigte damit die weitere Anwendungsmöglichkeit der neuen Synthese. Aus dem 4-Anisylcinnolin erhielt ich die 4-Anisylpyridazin-5-6-dicarbonsäure, die 4-Anisylpyridazin-5-carbonsäure und das 4-Anisylpyridazin. Es war anfangs meine Absicht, das 4-Anisylpyridazin zu entalkylieren und den Phenolrest mit Kaliumpermanganat abzuoxydieren, um zu einer Pyridazincarbonsäure zu gelangen. Von dem Vorhaben mußte Abstand genommen werden, da das 4-Anisylpyridazin in genügender Menge nicht zu beschaffen war. Ich spaltete daher aus der leicht zugänglichen 4-Anisylpyridazin-5-carbonsäure das Alkyl ab und entfernte aus der erhaltenen 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure den Phenolrest mit Kaliumpermanganat. Ich gelangte dadurch zu einer Pyridazin-4-5-dicarbonsäure[1]), welche bereits vom Phenazon ausgehend erhalten worden ist und zur Darstellung größerer Mengen von Pyridazin gedient hat.

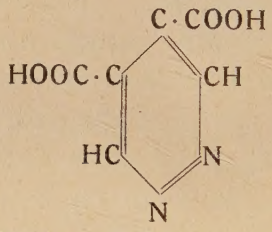
[1]) Ber. 28, 451 (1895).



Phenazon.



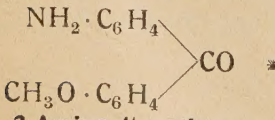
Pyridazintetracarbonsäure.



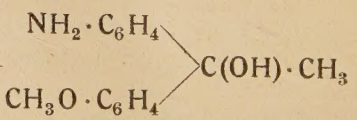
Pyridazin-4-5-dicarbonsäure.

Eine Pyridazinmonocarbonsäure habe ich aus der Dicarbonsäure nicht erhalten können, wohl aber die Muttersubstanz der genannten Abbauprodukte, das schon lange bekannte Pyridazin.

Die Synthese des 4-Anisylcinnolins wurde in derselben Weise ausgeführt wie die des 4-Phenylcinnolins. Das Ausgangsprodukt, das 2-Amino-4'-methoxy-benzophenon, welches durch Kondensation des Chlorids der p-Toluolsulfon-anthranilsäure mit Anisol mittels Aluminiumchlorid gewonnen war, lieferte mit überschüssigem Jodmethyl behandelt das o-Aminophenyl-p-anisyl-methylcarbinol.

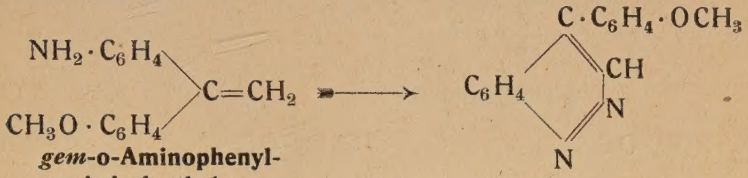


2-Amino-4'-methoxy-benzophenon.
Gelbe Krystalle Sm.-P. 76°.



o-Aminophenyl-p-anisyl-methylcarbinol.
Hellgelbe Krystalle Sm.-P. 99°.

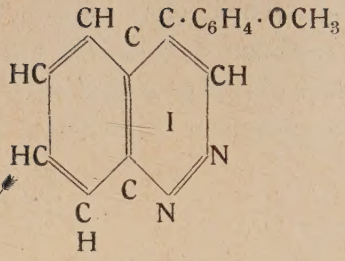
Aus dem Methylcarbinol wurde durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure 1 Mol. H_2O abgespalten und in *gem*-o-Aminophenyl-p-anisylaethylen übergeführt, aus welchem sich beim Diazotieren 4-Anisylcinnolin bildete.



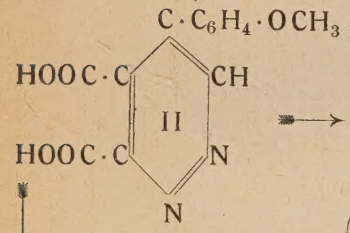
***gem*-o-Aminophenyl-p-Anisylaethylen.**
Farblose Nadeln. Sm.-P. 49°.

4-Anisylcinnolin.
Schwefelgelbe Nadeln. Sm.-P. 85°.

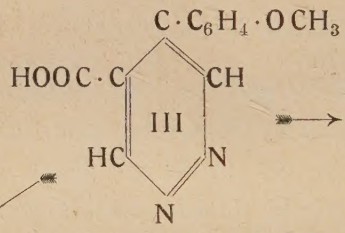
Die Behandlung des 4-Anisylcinnolins mit Kaliumpermanganat in der Siedehitze führte zur 4-Anisylcinnolinsäure, welche ein Molekül H_2O gebunden enthält und dieses beim Erhitzen auf 120° neben einem Molekül CO_2 abgab unter Bildung der 4-Anisylpyridazin-5-carbonsäure. Aus letzterer erhielt ich durch Destillation mit Natronkalk im Vakuum 4-Anisylpyridazin. Mit Bromwasserstoffsäure am Rückflußkühler zwei Stunden gekocht lieferte 4-Anisylcinnolinsäure eine 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure, welche ebenfalls ein Molekül H_2O enthielt und dieses beim Erhitzen auf 120° abgab. 4-Anisylpyridazin-5-carbonsäure gab mit Bromwasserstoffsäure gekocht 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure und 4-Anisylpyridazin lieferte 4-Oxyphenylpyridazin. Von der 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure gelangte ich durch Zerstören des Phenolrestes mit Kaliumpermanganat zur Pyridazin-4-5-dicarbonsäure und gewann aus dieser durch Destillation mit Natronkalk das Pyridazin. Der Abbau des 4-Anisylcinnolins zum Pyridazin wird durch folgende Formeln wiedergegeben.



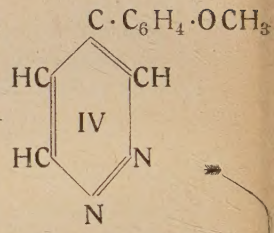
4-Anisylcinnolin



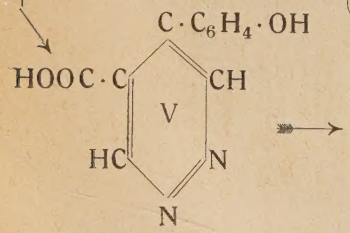
4-Anisylcinnolinsäure.
Sm.-P. 205°, farblose Nadeln.
1 Mol. H_2O.



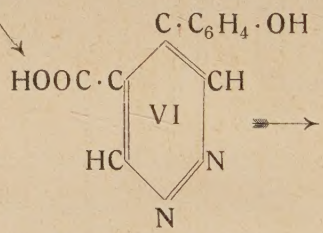
4-Anisylpyridazin-5-carbonsäure.
Sm.-P. 205°, farblose Nadeln.



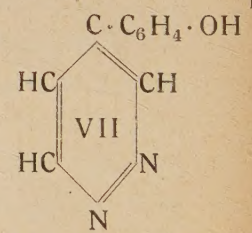
4-Anisylpyridazin.
Sm.-P. 85°,
farblose Nadeln.



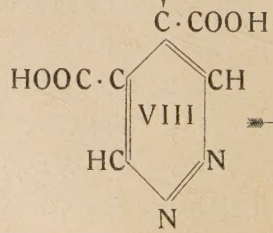
4-Oxyphenylpyrid-azin-5-carbonsäure.
Sm.-P. 225°, gelbe Nadeln.
1 Mol. H_2O



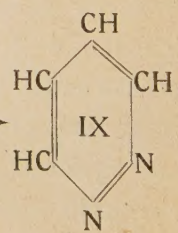
4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure.
Sm.-P. 240°; gelbe Nadeln.



4-Oxyphenylpyridazin.
Sm.-P. 242°,
farblose Nadeln.



Pyridazin-4-5-dicarbonsäure. Sm.-P. 205°,
farblose Rhomboeder.



Pyridazin.
S.-P. 208°, farbloses Öl.

Das Ausgangsprodukt war das von Ullmann und Bleier[1]) bereits dargestellte 2-Amino-4'-methoxybenzophenon. Ich gewann dieses Keton auch nach dem von diesen angegebenen Verfahren durch Kondensation des Chlorids der p-Tuloulsulfon-anthranilsäure mit Anisol mittels Aluminiumchlorid. Die Kondensation wurde auch nach einer von R. Stoermer und Fincke[2]) angegebenen Arbeitsweise im luftverdünnten Raume ausgeführt. Es wurde zunächst 285 g technische Anthranilsäure in einer heißen Lösung von 350 g Natriumcarbonat aufgelöst und dazu unter Umschütteln 333 g technisches p-Toluolsulfochlorid in kleinen Mengen gegeben. Durch weiteren Zusatz von Natriumcarbonat wurde die Flüssigkeit alkalisch gehalten und nach Beendigung der Reaktion mit Knochenkohle aufgekocht. Beim Ansäuern mit Salzsäure schied sich die p-Toluolsulfon-anthranilsäure als hellbraunes Pulver ab, welches nach dem Absaugen scharf getrocknet wurde.

150 g der bei 100° getrockneten p-Toluolsulfon-anthranilsäure wurden in einem 5 l fassenden Kolben, welcher mit einem Rückflußkühler versehen war, mit 2000 g Schwefelkohlenstoff übergossen und nach Zusatz von 125 g Phosphorpentachlorid durch Hineinstellen des Kolbens in ein angewärmtes Wasserbad in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen wurde 170 g Anisol und 120 g kleinstückiges Aluminiumchlorid hinzugegeben. Nach Beendigung der sehr lebhaften Reaktion wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und das

[1]) Ber. 35, 4273 (1902).
[2]) Ber. 42, 3115 (1909).

zurückbleibende braunrote Öl durch Eisstückchen zersetzt. Es wurde dann Eiswasser hinzugegeben und das überschüssige Anisol mit Wasserdampf abdestilliert. Das p-Toluolsulfon-o-amino-methoxybenzophenon schied sich aus der erkalteten Flüssigkeit in festen, braunen Massen ab, welche auf Ton getrocknet wurden. 100 g des Reaktionsproduktes wurden alsdann mit 500 g konzentrierter Schwefelsäure und 500 g Eisessig durch Erwärmen auf dem Wasserbade verseift und die dunkelrote Lösung vorsichtig in 2 l abgekühltes Wasser gegossen. Aus der filtrierten Flüssigkeit wurde das 2-Amino-4-methoxybenzophenon durch Neutralisieren mit Natronlauge abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin wurde das Keton in großen gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 76° erhalten.

2-Amino-4'-methoxy-benzophenonsulfat.

$CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_4.NH_2.H_2SO_4$ (325.27).

Aus einer Lösung der Base in heißer verdünnter Schwefelsäure schieden sich nach dem Erkalten braunrote Krystalle des Sulfates ab. Die sehr träge Abscheidung beschleunigt man durch Reiben mit einem Glasstabe. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Schwefelsäure erhält man braunrote Krystalle vom Schmelzpunkt 80°.

0,2428 g gaben nach Dumas 9,4 ccm Stickstoff bei 777 mm Druck und 20°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2.H_2SO_4$:
N = 4,55 %	4,30 %.

2-Amino-4'-oxy-benzophenon

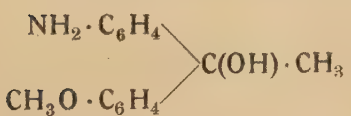
$NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.OH$ (213.1).

Dieses Keton wurde aus dem 2-Amino-4'-methoxy-benzophenon gewonnen durch zweistündiges Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure[1]) am Rückflußkühler. Die Anwendung von Eisessig ist hier nicht erforderlich, da sich die Anisylverbindung als Base leicht in Bromwasserstoffsäure löst. Die durch Ammoniak aus der sauren Lösung abgeschiedene Base ist schwer löslich in Benzol und Aether, leichter in Alkohol. Aus letzterem umkrystallisiert bildet sie farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 165°. 2-Amino-4'-oxybenzophenon ist leicht löslich in verdünnten Säuren, ebenso in Natron und Kalilauge mit gelber Farbe.

0,2386 g gaben nach Dumas 13,5 ccm Stickstoff bei 20° und 775 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_2$:
N = 6,63 %	6,57 %.

o-Aminophenyl-p-anisyl-methylcarbinol



(243.14)

Das 2-Amino-4'-methoxy-benzophenon läßt sich in das 2-Amino-4-methoxy-diphenyl-methylcarbinol über-

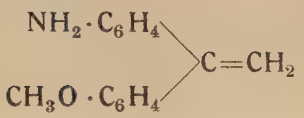
[1]) Siehe darüber R. Stoermer: Über eine bequeme Entalkylierungsmethode für Phenolaether. Ber. 41, 321 (1908).

führen durch Behandeln mit Magnesiumjodmethyl. Da sich die Magnesiumverbindung auch an die Aminogruppe lagert, so wendet man vier Moleküle der ersteren an, um eine vollständige Verbindung des Magnesiumjodmethyls mit der Carbonylgruppe zu erreichen. Es werden 11 g Magnesiumspähne (4,5 Mol.) in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben mit 20 ccm Aether übergossen und hierzu ein Gemisch von 60 g Jodmethyl (4 Mol.) und 60 g Aether tropfenweise gegeben. Nach dem Aufhören der Reaktion erhitzt man noch etwa 20 Minuten zum Sieden und läßt nach dem Erkalten eine Lösung von 22 g des 2-Amino-4-methoxy-benzophenons in 250 ccm Aether hinzufließen. Die dunkelrote Mischung wird beim Erhitzen auf dem Wasserbade heller unter Abscheidung eines weißen Niederschlages. Die Zersetzung der Magnesiumdoppelverbindung erreicht man durch vorsichtige Zugabe kleiner Eisstückchen. Das abgeschiedene Magnesiumhydroxyd wird dann durch Chlorammonium in Lösung gebracht und die wässerige Flüssigkeit von der überstehenden gelben Aetherschicht getrennt. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt das Carbinol als gelbes dickes Öl, welches nach dem Abkühlen zu einer Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin werden große hellgelbe Krystalle erhalten, welche in Benzol, Alkohol und Aether leicht, in Ligroin schwer löslich sind. Schmelzpunkt 99°. Die Ausbeute an 2-Amino-4-methoxy-diphenylmethylcarbinol entspricht der Theorie.

0,2308 g gaben nach Dumas 11.6 ccm Stickstoff bei 766 mm Druck und 15°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{17}NO_2$
N = 6,00 %	5,76 %.

gem-o-Aminophenyl-p-anisylaethylen



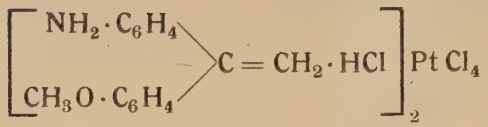
(225.12)

Dieses Aethylen erhält man aus dem o-Aminophenyl-p-anisyl-methylcarbinol durch einstündiges Erhitzen mit 10prozentiger Schwefelsäure in theoretischer Ausbeute. Bei Anwendung stärkerer Schwefelsäure, bei der analogen Phenylverbindung wurde 35prozentige benutzt, trat infolge von Verharzung bedeutende Verschlechterung der Ausbeute ein. Das *gem*-o-Aminophenyl-p-anisyl-aethylen fällt aus der schwefelsauren Lösung beim Neutralisieren mit Ammoniak als rotes Öl aus, welches beim Abkühlen erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin unter Anwendung von Knochenkohle erhält man es in Form farbloser Nädelchen, welche bei 49° schmelzen. In Benzol, Alkohol und Aether ist es leicht, in Ligroin schwer löslich. In schwefelsaurer Lösung entfärbt es Kaliumpermanganat, in Eisessiglösung entfärbt es Brom.

0,1394 g gaben nach Dumas 8,2 ccm Stickstoff bei 752 mm Druck und 20°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$:
N = 6,78 %	6,22 %.

Platinsalz des *gem*-o-Aminophenyl-p-anisylaethylens



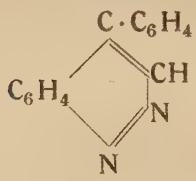
(859.76)

Die salzsaure Lösung des Aethylens gibt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol erhält man ein mikrokrystallinisches Pulver von hellgelber Farbe und vom Schmelzpunkt 190°.

0,1998 g hinterließen nach dem Glühen 0,0446 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO.PtCl_6H_2$:
Pt = 22,43 %	22,66 %.

4-Anisyl-cinnolin



(236.11)

Die Neubildung eines Pyridazinringes bei der Diazotierung des o-Aminophenyl-p-anisylaethylens trat auch hier mit großer Leichtigkeit ein. Das Amin wurde in der zehnfachen Menge 10prozentiger Salzsäure aufgelöst und unter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit hinzugegeben. Es genügte dann schon ein Umrühren mit einem Glasstabe, um die braune Diazotierflüssigkeit in einen gelben Krystallbrei des salzsauren

4-Anisyl-cinnolins zu verwandeln. Aus dem abgesaugten Salz schied ich mit Ammoniak die Base ab, welche zunächst ölig war, aber beim Reiben alsbald fest wurde. Aus heißem Ligroin umkrystallisiert bildet das 4-Anisyl-cinnolin lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 85°. In Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig ist die Base sehr leicht löslich, in Ligroin schwer löslich.

0,2382 g gaben nach Dumas 24,6 ccm Stickstoff bei 767 mm Druck und 20°.

0,1992 g gaben 0,5588 g CO_2 und 0,0926 g H_2O:

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$:
N = 11,98 %	11,87 %
C = 76,51 %	76,23 %
H = 5,2 %	5,12 %.

4-Anisylcinnolinhydrochlorid

$C_{15}H_{12}N_2O \cdot HCl \cdot H_2O$ (290.58).

Aus der Lösung des 4-Anisylcinnolins in 10prozentiger Salzsäure schied sich beim Reiben mit einem Glasstabe das hellgelbe salzsaure Salz ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Chloroform erhielt ich hellgelbe Nädelchen, welche sich bei 215° zersetzen. In Alkohol leicht, in Benzol und Aether sehr wenig löslich. Das Salz krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser und wird durch Wasser dissoziert.

0,2460 g gaben nach Carius zerstört 0,1244 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O.HCl.H_2O$:
Cl = 12,5 %	12,2 %.

4-Anisylcinnolinsulfat.

$C_{15}H_{12}N_2O \cdot H_2SO_4$ (334.18)

Dieses Salz erhielt ich aus dem 4-Anisyl-cinnolin durch Lösen in 20prozentiger Schwefelsäure und Versetzen mit Alkohol und Aether. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert bildete das Sulfat goldgelbe Nädelchen, welche bei 215° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol schwer, in Aether fast unlöslich.

0,2148 g gaben nach Dumas 15,6 ccm Stickstoff bei 20° und 777 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O \cdot H_2SO_4$:
N=8,54%	8,38%.

4-Anisylcinnolinpicrat.

$C_{15}H_{12}N_2O \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3OH$ (465.16)

Löst man molekulare Mengen 4-Anisylcinnolin und Pikrinsäure getrennt in Benzol auf und vermischt die Lösungen, so scheidet sich das pikrinsaure 4-Anisylcinnolin sogleich als hellgelbe voluminöse Krystallmasse ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol erhält man es in feinen verfilzten Nädelchen von kanariengelber Farbe und vom Schmelzpunkt 150°.

0,1892 g gaben nach Dumas 24.00 ccm Stickstoff bei 18° und 775 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$:
N=15,00%	N=15,07%.

4-Anisylcinnolin-argentonitrat.

$C_{15}H_{12}N_2O \cdot AgNO_3$ (406.5)

Diese Doppelverbindung erhält man aus einer Lösung der Base in verdünnter Salpetersäure oder Alkohol beim Versetzen mit Silbernitrat. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert bildet sie gelbe Blättchen, welche bei 160° zersetzt werden.

0,2352 g hinterließen nach dem Glühen 0,0618 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O \cdot AgNO_3$:
Ag = 26,28 %	26,58 %.

4-Anisylcinnolinjodmethylat.

$C_{15}H_{12}N_2O \cdot CH_3J$ (378.10)

Die Base wurde in Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von Jodmethyl im Einschmelzrohre zwei Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte der Inhalt des Rohres zu einer dunkelroten Krystallmasse. Aus Methylalkohol umkrystallisiert erhielt ich das Jodmethylat in langen, dunkelroten Nadeln, welche bei 220° zersetzt wurden.

0,2156 g gaben nach Carius zerstört 0,1328 gr Jodsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}ON_2 \cdot CH_3J$:
J = 33,29 %	33,58 %.

4-Anisylcinnolinchlormethylat.

$C_{15}H_{12}ON_2 \cdot CH_3Cl$ (286.58)

Dieses wurde erhalten aus der wässerigen Lösung des Jodmethylats durch Eintragen von frisch gefälltem Chlorsilber. Die Mischung wurde dann auf dem Wasserbade erwärmt und das überschüssige Chlorsilber abfiltriert. Nach dem Eindunsten und Erkalten krystallisierte das Chlormethylat in hellgelben Nädelchen aus, welche bei 190° unter Zersetzung schmelzen.

0,2418 g gaben nach Carius zerstört 0,1192 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}ON \cdot CH_3Cl$:
Cl = 12.19 %	12,37 %.

4-Anisylcinnolinchloraurat (normal).

$C_{15}H_{12}N_2O \cdot HCl \cdot AnCl_3$ (576.12)

Die salzsaure Lösung des 4-Anisylcinnolins gibt mit Goldchloridchlorwasserstoff versetzt das Goldsalz. Das zunächst ölig ausfallende Salz wird beim Reiben fest und bildet getrocknet ein hellgelbes Pulver, welches bei 120° unter Zersetzung schmilzt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol entsteht das normale Golddoppelsalz.

0,1798 g hinterließen nach dem Glühen 0,0610 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O \cdot HCl \cdot AnCl_3$:
An = 33,93 %	34,23 %.

Anomales 4-Anisylcinnolinchloraurat.

$(C_{15}H_{12}N_2O \cdot HCl)_2AuCl_3$ (848.69)

Salzsaures 4-Anisylcinnolin wurde in Alkohol gelöst und mit Goldchloridchlorwasserstofflösung versetzt. Es schieden sich goldgelbe Nädelchen des anomalen Salzes ab, welche bei 100° zersetzt werden. Mit Wasser wird es zersetzt, indem es in das zunächst ölige, normale Golddoppelsalz übergeht. Das gleiche Verhalten wurde bei den Goldsalzen des 4-Phenylcinnolins von H. Fincke (Dissertation S. 113) beobachtet.

4-Anisylcinnolinchloroplatinat

$(C_{15}H_{12}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ (881.75).

Dieses Doppelsalz erhält man aus der salzsauren Lösung der Base beim Versetzen mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure als bräunlichen Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus heißem salzsäurehaltigem Alkohol erhält man hellbraune Kryställchen, welche bei 200° sich zu zersetzen beginnen.

0,1994 g gaben nach dem Glühen 0,0434 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{15}H_{12}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$:
Pt = 21.77 %	22,10 %.

4-Oxyphenyl-cinnolin

$C_8H_5N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (222.1).

Die Abspaltung der Methylgruppe aus dem 4-Anisylcinnolin gelang mit Leichtigkeit durch zweistündiges

Kochen der Base mit Bromwasserstoffsäure. Die Base war sehr wenig löslich in Aether, Benzol und Ligroin. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhielt ich hellgelbe Blättchen, welche bei 230° schmolzen. Als Phenol löst sich 4-Oxyphenyl-cinnolin in Natronlauge, und zwar mit intensiv gelber Farbe. Aus einer konzentrierten Lösung scheidet sich das Natriumsalz in hellroten, öligen Tröpfchen ab, welche beim Stehen allmählich, beim Reiben mit einem Glasstabe sofort in eine Krystallmasse feiner, kanariengelber Nädelchen sich verwandeln. Der Schmelzpunkt des Natriumsalzes liegt bei 85°.

0,2008 g gaben nach Dumas 22 ccm Stickstoff bei 21° und 770 mm Druck.

0,1968 g gaben 0,5440 g CO_2 und 0,0826 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2$:
N = 12,70 %	12,61 %
C = 75,39 %	75,64 %
H = 4,69 %	4,53 %.

4-Oxyphenylcinnolinsulfat

$C_{14}H_{10}ON_2 \cdot H_2SO_4$ (320,17).

Aus der Lösung des 4-Oxyphenylcinnolins in 20prozentiger, heißer Schwefelsäure scheidet sich das Sulfat als hellroter Niederschlag ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man rötliche Blättchen vom Schmelzpunkt 210°.

0,2362 g gaben nach Dumas 18 ccm Stickstoff bei 18° und 766 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2 \cdot H_2SO_4$:
N = 8,89 %	8,75 %.

4-Oxyphenylcinnolinchloroplatinat.

$(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ (853.70)

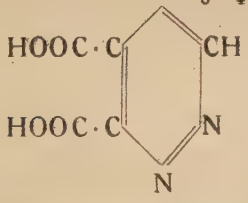
Die alkoholische Lösung der Base liefert mit Salzsäure und Platinchloridlösung das Platindoppelsalz. Aus Alkohol, welcher mit Salzsäure versetzt war, umkrystallisiert bildet es rotgelbe Kryställchen, welche bei 252° zersetzt werden.

0,2512 g gaben nach dem Glühen 0,0896 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$:
Pt = 22,50 %	22,81 %.

4-Anisylcinnolinsäure oder 4-Anisylpyridazin-5-6-dicarbonsäure

$C \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (292.11)



In der Kälte ist 4-Anisylcinnolin gegen Kaliumpermanganat sehr beständig, selbst bei mehrtägigem Einwirkenlassen findet nur geringe Entfärbung und Trübung der Mischung statt. Erhitzt man jedoch 4-Anisylcinnolin mit Kaliumpermanganatlösung, so findet

sogleich eine lebhafte Oxydation statt. 5 g 4-Anisylcinnolin wurden mit 250 ccm Wasser im siedenden Wasserbade erhitzt und eine heiße Lösung von 25 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser allmählich hinzugegeben. Die Oxydation wurde durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt und das überschüssige Permanganat durch wenig Alkohol zerstört. Nach dem Absaugen des ausgeschiedenen Mangansuperoxyds wurde die alkalische Flüssigkeit eingedampft bis auf ein Volumen von etwa 100 ccm und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die rohe 4-Anisylcinnolinsäure schied sich sogleich in gelblichen Nädelchen ab. Die Ausbeute betrug 5 g. Die 4-Anisylcinnolinsäure ist in heißem Wasser mit gelber Farbe löslich und krystallisiert auch gefärbt aus, ein Verhalten, welches auch bei der analogen Phenylcinnolinsäure von H. Fincke[1]) beobachtet wurde. Versetzt man jedoch die heiße Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure, so erhält man die 4-Anisylcinnolinsäure in fast farblosen Nadeln, welche denselben Schmelzpunkt zeigen, wie die gelb gefärbte Säure. Bei 100° wird die Säure mißfarben und schmilzt bei 205° unter Zersetzung. 4-Anisylcinnolinsäure ist sehr wenig löslich in Benzol und Aether, leichter in heißem Alkohol. In rauchender Salzsäure löst sie sich mit gelber Farbe und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser ungefärbt ab. Erwärmt man die Säure im Wasserbadtrockenschrank, so tritt kein Gewichtsverlust ein, beim Erhitzen über 100° wird sie zersetzt. Nach zweistündigem Erhitzen auf

[1]) Dissertation S. 119.

100—120° findet Gewichtskonstanz statt, die Gewichtsabnahme entspricht dann einem Verlust von einem Molekül $H_2O + CO_2$. Die Abspaltung des H_2O allein konnte nicht erreicht werden, weder durch sehr vorsichtiges Erhitzen, noch Lagern der Säure über Phosphorpentoxyd.

Dampft man eine mit wenig Schwefelsäure versetzte wässerige Lösung der 4-Anisylcinnolinsäure auf ein kleines Volumen ein, so scheiden sich farblose Krystalle derselben Säure ab, welche man durch Erhitzen der 4-Anisylcinnolinsäure auf 120° erhält. Es ist die 4-Anisylpyridazin-5-carbonsäure, welche ohne vorherige Braunfärbung ebenfalls bei 205° schmilzt. Daß das dem Stickstoffatom benachbarte Carboxyl abgespalten wurde, entspricht einer allgemeinen Regel und ist auch bewiesen worden durch den Abbau der 4-Anisylpyridazincarbonsäure zu einer Pyridazin-4-5-dicarbonsäure. Beim Eindampfen der 4-Anisylcinnolinsäure mit verdünnter Salpetersäure wird ebenfalls ein Carboxyl abgespalten unter gleichzeitigem Eintritt einer Nitrogruppe. Letztere nimmt möglicherweise den Platz des abgespaltenen Carboxyls, die -6-Stellung, ein unter Bildung der unten beschriebenen 4-Anisylpyridazin-6-nitro-5-carbonsäure.

0,2282 g gaben nach Dumas 18,6 ccm Stickstoff bei 11° und 767 mm Druck.

0,2348 g gaben 0,4572 g CO_2 und 0,0906 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_5N_2 \cdot H_2O$:
N = 9,88 %	9,61 %
C = 53,12 %	53,39 %
H = 4,31 %	4,13 %.

Saures Silbersalz der 4-Anisylcinnolinsäure.

$(C_{13}H_8N_2O_5Ag_2)_3C_{13}H_{10}N_2O_5$ (1737.91).

Man erhält dieses Salz durch Versetzen einer heißen wässerigen Lösung der 4-Anisylpyridazin-5-6-dicarbonsäure mit Silbernitratlösung. Hellgelbes Pulver, welches in Alkohol und Wasser unlöslich ist.

0,1634 g hinterließen nach dem Glühen 0,0606 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{52}H_{34}O_{20}N_8Ag_6$:
Ag = 37,08 %	37,27 %.

Neutrales Silbersalz der 4-Anisylcinnolinsäure.

$C_{13}H_8O_5N_2Ag_2 \cdot H_2O$ (505.95).

Wird eine Lösung der Säure mit Ammoniak genau neutralisiert und dann mit Silbernitratlösung versetzt, so erhält man das neutrale Silbersalz, welches ein Molekül H_2O besitzt. Beim Erhitzen im Wasserbadtrockenschrank wird dieses noch nicht abgegeben sondern erst bei etwa 120°.

0,1182 g verloren beim zweistündigen Erhitzen auf 120° 0,0038 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_8O_5N_2Ag_2H_2O$:
H_2O = 3,21 %	3,55 %.

0,1294 g hinterließen nach dem Glühen 0,0552 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_8O_5N_2Ag_2 \cdot H_2O$:
Ag = 42,65 %	42,66 %.

Baryumsalz der 4-Anisylcinnolinsäure

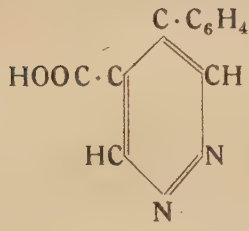
$C_{13}H_8O_5N_2Ba$ (409.51)

Versetzt man eine heiße wässerige Lösung der 4-Anisylcinnolinsäure mit Chlorbaryum, so krystallisiert nach dem Erkalten das Baryumsalz in glänzend weißen Blättchen aus, welche bei 300° noch nicht schmelzen.

0,2214 g hinterließen nach dem Glühen 0,1068 g $BaCO_3$.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_8O_5N_2Ba$:
Ba = 33,58 %	33,56 %.

4-Anisylpyridazin-5-carbonsäure



(230.10)

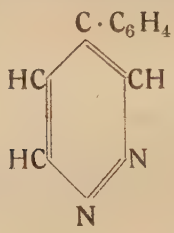
Die Säure wurde erhalten aus der 4-Anisylcinnolinsäure durch zweistündiges Erhitzen auf 120°. Der braune Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so die 4-Anisylpyridazin-5-carbonsäure in schwach hellgelben langen Nadeln erhalten, welche bei 205° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser, Aether und Benzol ist die Säure sehr schwer löslich, leichter in heißem Alkohol. 4-Anisylpyridazin-5-carbonsäure löst sich in konzentrierten und auch in verdünnten Mineral-

säuren mit gelber Farbe und gibt in salzsaurer Lösung mit Platinchloridlösung einen hellbraunen Niederschlag des Platindoppelsalzes.

0,2168 g gaben 0,4988 g CO_2 und 0,0882 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3N_2$:
C = 62,75 %	62,58 %
H = 4,76 %	4,37 %.

4-Anisylpyridazin



(186.1)

Zur Gewinnung dieser Base wurde 4-Anisylpyridazin-5-carbonsäure mit Natronkalk gemischt und im Vakuum destilliert. Bei 190° und 12 mm Druck ging die Base als braunes Öl über, welches alsbald fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin wurden lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 85° erhalten. 4-Anisylpyridazin ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin. In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Base mit gelber Farbe. Die Ausbeute an 4-Anisylpyridazin war nur gering.

0,2418 g gaben nach Dumas 30,6 ccm Stickstoff bei 15° und 765 mm Druck.

0,1928 g gaben 0,5002 g CO_2 und 0,0952 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_2$:
N = 14,94 %	15,1 %
C = 70,75 %	70,93 %
H = 5,53 %	5,41 %.

4-Oxyphen-ylpyridazin

$C_{10}H_8ON_2$ (172.08).

Dieses Phenol wurde aus dem 4-Anisylpyridazin erhalten. 0,5 g wurden mit 10 ccm Bromwasserstoffsäure zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Neutralisieren mit Ammoniak schied sich das 4-Oxyphenylpyridazin sogleich krystallinisch ab und bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose lange Nadeln vom Schmelzpunkt 242°. Sehr wenig löslich in Benzol und Aether, leichter in Alkohol. 4-Oxyphenylpyridazin ist in verdünnten Säuren sowohl wie in Kali und Natronlauge mit gelber Farbe löslich.

0,1822 g gaben nach Dumas 25,7 ccm Stickstoff bei 20° und 765 mm Druck.

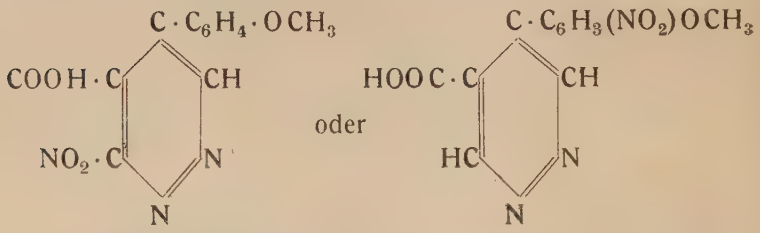
Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_8ON_2$:
N = 16,23 %	15,92 %.

Der hohe Schmelzpunkt des 4-Oxyphenylpyridazins steht in Einklang mit dem des 3-Oxyphenylpyridazins, welches bei 227° schmilzt und von Gabriel[1]) und Poppenberg[2]) dargestellt wurde.

Beide Verbindungen gleichen sich auch in bezug ihrer Löslichkeit in Aether, Benzol und Alkohol.

[1]) Ber. 32, 407 (1895).
[2]) Ber. 34, 3261 (1901).

4-Anisylpyridazin-6-nitro-5-carbonsäure
(oder 4-Nitroanisyl-pyridazin-5-carbonsäure) (275.09).



Diese Säure wurde erhalten, als eine mit Salpetersäure versetzte wässerige Lösung der 4-Anisylcinnolinsäure auf ein geringes Volumen eingedampft wurde oder mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das erhaltene Produkt war auch in heißem Wasser sehr schwer löslich, reichlicher in siedendem Alkohol, aus welchem es in feinen, verfilzten farblosen Nädelchen beim Erkalten auskrystallisierte. Schmelzpunkt 230° unter Zersetzung. Bei stärkerem Erhitzen verpuffte die Säure unter Entwicklung brauner Dämpfe, welche in Diphenylamin-Schwefelsäure geleitet, diese blau färbten. Daß die eingetretene Nitrogruppe in den Pyridazinring eingetreten ist und den Platz des abgespaltenen Carboxyls, die 6-Stellung eingenommen hat, ist nicht bewiesen worden. Es spricht jedoch dafür die Leichtigkeit, mit welcher die Nitrogruppe eintritt und da eine Nitrierung des Anisylrestes durch stark verdünnte Salpetersäure unwahrscheinlich ist. Andererseits verliefen die Versuche, auch in anderen Dicarbonsäuren, wie der Chinolinsäure (Pyridin-$\alpha\beta$-dicarbonsäure) und der Pyridazin-4-5-dicarbonsäure

durch gleiche Behandlung mit verdünnter Salpetersäure eins der Carboxyle durch die Nitrogruppe zu ersetzen, ohne Erfolg. Bei beiden Säuren wurde weder die Abspaltung eines Carboxyls noch die Einführung einer Nitrogruppe erreicht. Da jedoch in der 4-Anisylcinnolinsäure das dem Stickstoff benachbarte Carboxyl im Gegensatz zur Chinolinsäure auch durch verdünnte Schwefelsäure beim längeren Erwärmen abgespalten wird, so ist trotzdem nicht unwahrscheinlich, daß das sehr locker gebundene Carboxyl im Moment des Abspaltens von der Nitrogruppe ersetzt wird.

0,2136 g gaben nach Dumas 29,2 ccm Stickstoff bei 21° und 760 mm Druck.

0,2355 g gaben 0,4492 g CO_2 und 0,0725 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_9O_5N_3$:
N = 15,6 %	15,3 %
C = 52,02 %	52,3 %
H = 3,44 %	3,3 %

Silbersalz der 4-Anisylpyridazin-6-nitro-5-carbonsäure

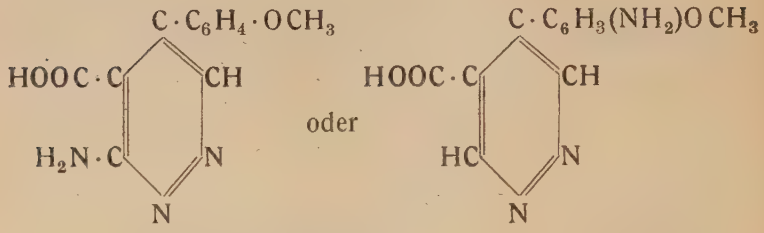
$C_{12}H_8O_5N_3Ag$ (382.02).

Die Säure wurde unter Zusatz von Wasser mit Ammoniak neutralisiert. Aus der Lösung schied sich beim Versetzen mit Silbernitratlösung das Silbersalz als hellgelber Niederschlag ab. Gelbliches Pulver, welches bei 130° sich zu zersetzen beginnt.

0,3210 g gaben nach dem Glühen 0,0898 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_8O_5N_3Ag$:
Ag = 27,96 %	28,2 %.

4-Anisylpyridazin-6-amino-5-carbonsäure
(oder 4-Aminoanisyl-pyridazin-5- „ (245.11)



Die Reduktion der 4-Anisylpyridazin-6-nitro-5-carbonsäure zur entsprechenden Aminosäure gelang vermittels Ferrosulfat in ammoniakalischer Flüssigkeit. 1,1 g 4-Anisylpyridazin-6-nitro-5-carbonsäure wurden in überschüssigem Ammoniak gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser mit einer Lösung von 6,7 g Ferrosulfat versetzt. Das zunächst ausfallende Eisenhydroxydul oxydierte sich sogleich zu Eidenhydroxyd, welches durch Erwärmen auf dem Wasserbade in schwarzes Oxyd überging. Nach dem Abfiltrieren des Eisenniederschlages wurde die noch ammoniakalische Flüssigkeit eingedampft. Aus der neutralen bis zur Sirupkonsistenz eingeengten Flüssigkeit schied sich dann eine hellbraune Säure ab, welche in Säuren und Alkalien löslich war. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Aceton.

Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels die 4-Anisylpyridazin-6-amino-5-carbonsäure in feinen, verfilzten hellbraunen Nädelchen ab, welche bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

0,2190 g gaben nach Dumas 33,2 ccm Stickstoff bei 20° und 760 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3N_3$:
N = 17,43 %	17,13 %.

Entalkylierung der 4-Anisylcinnolinsäure.

Es wurde versucht, 4-Anisylcinnolinsäure zu entalkylieren, um dann von der 4-Oxyphenylcinnolinsäure aus nach Entfernen des Phenolrestes mittels Kaliumpermanganat zu einer Pyridazin-4-5-6-tricarbonsäure zu gelangen. 4-Oxyphenylcinnolinsäure konnte jedoch nicht erhalten werden, da durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure das dem Stickstoff benachbarte Carboxyl abgespalten wurde, wie es auch schon vorher beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren beobachtet war. Statt dessen wurde in einem Falle eine bromhaltige Säure erhalten, später eine 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure, welche mit einem Molekül H_2O krystallisierte. Die bromhaltige Säure wurde erhalten, als ich 4-Anisylcinnolinsäure, welche in kalter Bromwasserstoffsäure ziemlich schwer löslich ist, mit rauchender Bromwasserstoffsäure übergoß und die Mischung über Nacht stehen ließ. Es war alsdann Brom frei geworden, vermutlich infolge Verunreinigung der 4-Anisylcinnolinsäure mit Salpetersäure und eingetretener Oxydation des Bromwasserstoffs. Nach kurzem Erhitzen wurde das Brom absorbiert; die Flüssigkeit wurde dann noch zwei Stunden weiter erhitzt. Die durch Neutralisation mittels Ammoniak abgeschiedene Säure war auch in

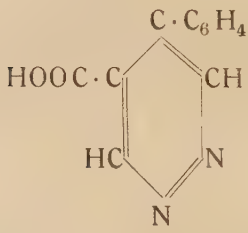
heißem Wasser sehr schwer löslich und krystallisierte aus einer heißen alkoholischen Lösung nach dem Erkalten in langen, farblosen Nadeln aus. Schmelzpunkt 227° unter Zersetzung. Am Kupferdrahte verbrannt färbte sie die Bunsenflamme intensiv grün. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 120° konnte kein Gewichtsverlust festgestellt werden. Gegen Kaliumpermanganat war sie unbeständig. Es konnte daher die erhaltene Säure als eine 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure angesprochen werden, in deren Phenolrest Brom eingetreten war.

0,1208 g gaben nach Carius zerstört 0,0785 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_7O_3N_2Br$:
Br = 27,65 %	27,12 %.

Zum zweiten Male wurde diese Säure nicht wiedererhalten, sondern nur die

4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure



(234,09)

$+ H_2O$

4-Anisylcinnolinsäure wurde in Eisessig gelöst und nach Zusatz von rauchender Bromwasserstoffsäure zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der Mischung wurde dann durch längeres Erwärmen in einer Porzellan-

schale auf dem Wasserbade die Essigsäure entfernt. Die bromwasserstoffsaure Lösung wurde nun so lange mit konzentriertem Ammoniak versetzt, bis Tropaeolinpapier nur noch ganz schwach gerötet wurde. Es schied sich dann eine gelbe Säure ab, welche in heißem Wasser leicht löslich war und beim Erkalten in zitronengelben Nadeln auskrystallisierte. Bei etwa 100° wird die Säure mißfarben und schmilzt bei 225° unter Zersetzung. In Alkohol verdünnten Säuren und Alkalien ist sie mit gelber Farbe löslich, unlöslich in Aether und Benzol. Diese aus der 4-Anisylcinnolinsäure erhaltene 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure enthält wie erstere ein Molekül H_2O gebunden. Beim Erhitzen auf 120° wird dieses abgegeben und beim Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Wasser nicht wieder aufgenommen.

0,2438 g verloren bis zur Gewichtskonstanz etwa 3 Stunden auf 120° erhitzt 0,0182 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_2 \cdot H_2O$:
$H_2O = 7{,}46\ \%$	7,69 %.

Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert, die erhaltenen gelben Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 240° unter Zersetzung. Sie waren identisch mit der 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure, welche aus der 4-Anisylpyridazin-5-carbonsäure durch Entalkylieren erhalten wurde.

0,2218 g gaben nach Dumas 23,8 ccm Stickstoff bei 21° und 765 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_2 \cdot H_2O$:
$N = 12{,}36\ \%$	11,90 %.

Silbersalz der 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure

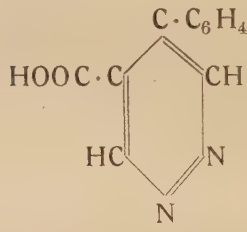
$C_{11}H_7O_3N_2Ag$ (323.00).

Eine genau mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure wurde mit Silbernitratlösung versetzt. Das Silbersalz schied sich als hellgelbes Pulver ab, welches getrocknet wurde. Bei etwa 200° wird es zersetzt.

0,2878 g hinterließen nach dem Glühen 0,0956 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_7O_3N_2Ag$:
Ag = 33,22 %	33,41 %.

4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure



(216.08)

Diese Säure wurde aus der 4-Anisylpyridazin-5-carbonsäure in größerer Menge hergestellt, um von ihr aus zu einer Pyridazin-4-5-dicarbonsäure zu gelangen. Der anfangs beabsichtigte Weg, von dem 4-Oxyphenylpyridazin zu einer Pyridazin-4-carbonsäure zu gelangen, wurde aufgegeben, da das 4-Oxyphenylpyridazin nicht in genügender Menge erhalten werden konnte.

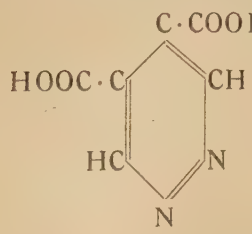
5 g 4-Anisylpyridazin-5-carbonsäure wurden in 100 ccm Bromwasserstoffsäure gelöst und zwei Stunden

am Rückflußkühler gekocht. Die bromwasserstoffsaure Flüssigkeit wurde dann nach dem Erkalten mit soviel konzentriertem Ammoniak versetzt, daß die Flüssigkeit nur noch ganz schwach mineralsauer reagierte (Anwendung von Tropaeolinpapier). Die 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure schied sich dann sogleich als gelbe Krystallmasse ab. Sie war in heißem Wasser bedeutend schwerer löslich als die aus der 4-Anisylcinnolinsäure erhaltene wasserhaltige 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure und krystallisierte auch wasserfrei aus einer heiß gesättigten wässerigen Lösung in langen zitronengelben Nadeln aus, welche bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist reichlich löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure ist leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien und erleidet durch mehrstündiges Erhitzen auf 120° keinen Gewichtsverlust. Sie entfärbt Kaliumpermanganat schon in der Kälte.

0,0830 g gaben 0,1854 g CO_2 und 0,0306 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_2$:
C = 60,91 %	61,09 %
H = 4,12 %	3,73 %.

Pyridazin-4-5-dicarbonsäure



(168.05)

3 g 4-Oxyphenylpyridazin-5-carbonsäure wurde unter Zusatz verdünnter Natronlauge in 200 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 18 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser in kleinen Portionen unter Umschütteln zugegeben. Die Oxydation fand bei gewöhnlicher Temperatur statt. Nachdem die Einwirkung nachgelassen hatte, wurde noch eine Stunde im Wasserbade erwärmt und zum Schluß das überschüssige Kaliumpermanganat durch einige Tropfen Alkohol zerstört. Die vom Mangansuperoxyd abgesaugte alkalische Flüssigkeit wurde mit Essigsäure neutralisiert und auf ein geringes Volumen von 30 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten schied sich die Pyridazin-4-5-dicarbonsäure in einer Menge von 2,2 g ab und wurde damit die theoretische Ausbeute erreicht. Die Säure wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und in großen, farblosen rhombischen Krystallen erhalten, welche sich bei etwa 200° braun färben und bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Pyridazin-4-5-dicarbonsäure ist unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ebenso in verdünnten Mineralsäuren, während sie sich in rauchender Salzsäure auflöst. Die Säure ist bereits erhalten worden aus dem Phenazon. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewann T ä u b e r[1]) eine Pyridazintetracarbonsäure und daraus durch Abspalten der beiden den Stickstoffatomen benachbarten Carboxyle eine Pyridazin-4-5-dicarbonsäure. Die über diese Säure gemachten Angaben wurden durch diese Arbeit bestätigt. Die Abspaltung eines Moleküls CO_2

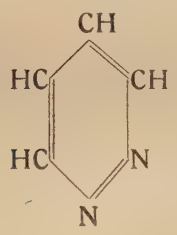
[1]) Ber. 28, 451 (1895).

durch Erhitzen gelang nicht. Erhitzen auf 150° bewirkte keinen Gewichtsverlust, bei noch höherer Temperatur trat Zersetzung in mehrere Produkte ein, von denen das eine sublimierte.

0,1147 g gaben 0,1815 g CO_2 und 0,0304 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4O_4N_2$:
C = 43,1 %	42,84 %
H = 2,9 %	2,4 %.

Pyridazin



(80.05).

0,5 g Pyridazin-4-5-dicarbonsäure wurden innig mit scharf getrocknetem Natronkalk gemischt und in einem Fraktionierkölbchen im Astbestluftbade erwärmt. Bei etwa 200° gingen einige Tropfen eines fast farblosen Öles über, welches leicht löslich war in Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Die in verdünnter Salzsäure aufgelöste Base gab mit Goldchloridchlorwasserstofflösung einen Niederschlag feiner, zitronengelber Nädelchen, welche bei etwa 130° sich zu zersetzen beginnen. Täuber[1]) fand den Schmelzpunkt 110° unter Zersetzung und schreibt dabei, daß man bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure ein höher schmel-

[1]) Ber. 28, 453 (1895).

zendes Goldsalz bekommt. Zur Gewinnung des Pyridazins wurden sodann nach den Angaben Taübers 3 g Pyridazin-4-5-dicarbonsäure mit 30 ccm 10prozentiger Salzsäure im Rohr 12 Stunden auf 200° erhitzt. Die braune Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft bis zur Sirupkonsistenz und mit überschüssigem Kaliumcarbonat versetzt, welches die Base als dunkelbraunes Öl abschied. Die Mischung wurde dann ausgeäthert. Die ätherische Flüssigkeit hinterließ nach dem Abdestillieren des Aethers ein hellgelbes Öl, welches durch Destillation fast farblos erhalten wurde. Pyridazin besitzt einen dem Pyridin ähnlichen Geruch und wurde erhalten von Taüber[1]) aus der Pyridazin-4-5-dicarbonsäure und von Gabriel und Colman[2]) aus der Pyridazin-3-carbonsäure. Die von mir in kleiner Menge erhaltene Base entsprach in ihrem Siedepunkt 208° und ihren sonstigen Eigenschaften den Angaben der Literatur. Die Lösung des Pyridazins in Salzsäure gab mit Platinchloridlösung versetzt das Platinsalz in Form orangefarbener Kryställchen, welche bei 180° sich zersetzen.

0,2082 g hinterließen nach dem Glühen 0,0709 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_4H_4N_2HCl)_2PtCl_4$:
Pt = 34,05 %	34,20 %.

[1]) Ber. 28, 453 (1895).
[2]) Ber. 32, 408 (1899).

Vorstehende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Stoermer im chemischen Institute der Universität Rostock ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Stoermer für das mir bewiesene Interesse und dem Direktor des Instituts Herrn Professor Dr. Michaelis meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 5. Dezember 1884 wurde ich als Sohn des Landwirts Carl Gaus zu Bodenstein geboren. Ich besuchte das humanistische Gymnasium zu Braunschweig bis Obersekunda und wandte mich dann zur Pharmazie. Nach vierjähriger, praktischer Tätigkeit und einem Studium von vier Semestern bestand ich am 15. Mai 1908 an der Technischen Hochschule zu Braunschweig das pharmazeutische Staatsexamen mit dem Prädikat I. Ich studierte dann in Rostock Chemie und bestand hier das chemische Verbandsexamen im Sommersemester 1910 und das Examen rigorosum am 4. Dezember 1911.